

Docket No.: M1071.1876  
(PATENT)

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of:  
Koichi Banno

Application No.: Not Yet Assigned

Confirmation No.:

Filed: Concurrently Herewith

Art Unit: N/A

For: DIELECTRIC CERAMIC AND CERAMIC  
ELECTRONIC COMPONENT

Examiner: Not Yet Assigned

**CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS**

MS Patent Application  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

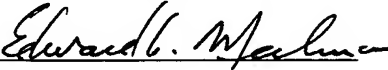
Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign applications filed in the following foreign countries on the dates indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Japan	2002-351727	December 3, 2002
Japan	2003-345752	October 3, 2003

In support of this claim, a certified copy of each said original foreign application is filed herewith.

Dated: December 2, 2003

Respectfully submitted,

By 

Edward A. Meilman

Registration No.: 24,735

DICKSTEIN SHAPIRO MORIN &  
OSHINSKY LLP

1177 Avenue of the Americas

41st Floor

New York, New York 10036-2714

(212) 835-1400

Attorney for Applicant

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年12月 3日  
Date of Application:

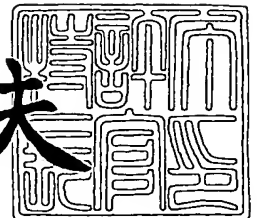
出願番号 特願2002-351727  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2002-351727]

出願人 株式会社村田製作所  
Applicant(s):

2003年10月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3086369

【書類名】 特許願

【整理番号】 32-0877

【提出日】 平成14年12月 3日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明の名称】 誘電体磁器組成物、及びセラミック電子部品

【請求項の数】 3

【国際特許分類】 C04B 35/46  
H01B 3/12  
H01G 4/12

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号  
株式会社村田製作所内

【氏名】 伴野 晃一

【特許出願人】

【識別番号】 000006231

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号

【氏名又は名称】 株式会社村田製作所

【代理人】

【識別番号】 100117477

【弁理士】

【氏名又は名称】 國弘 安俊

【電話番号】 06(6101)1266

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 132493

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0200746

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 誘電体磁器組成物、及びセラミック電子部品

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $a[(\text{Sr}_b\text{Ca}_{1-b})\text{TiO}_3] - (1-a)[\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2]$  ( $a$ 、 $b$ はモル比、 $n$ は $\text{Bi}_2\text{O}_3$ に対する $\text{TiO}_2$ のモル比を示す) で表される主成分と、一般式  $x\text{MgTiO}_3 + y\text{MnO}_m + z\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $x$ 、 $y$ 、 $z$ は前記主成分100重量部に対する各重量比、 $m$ は1~2、 $\text{Ln}$ は $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 及び $\text{Er}$ から選択された1種以上の元素を示す) で表される副成分とを含有し、

前記モル比  $a$ 、 $b$ 、 $n$ 、及び前記重量比  $x$ 、 $y$ 、 $z$  が、各々

$0.88 \leq a \leq 0.92$ 、

$0.30 \leq b \leq 0.50$ 、

$1.8 \leq n \leq 3.0$ 、

$1.0 \leq x \leq 3.0$ 、

$0.1 \leq y \leq 2.0$ 、

及び、

$1.0 \leq z \leq 3.0$

であることを特徴とする誘電体磁器組成物。

【請求項2】  $\text{SiO}_2$ が前記副成分に含有されると共に、前記 $\text{SiO}_2$ の含有量が、前記主成分100重量部に対する重量比 $w$ で、 $0 < w \leq 1$ であることを特徴とする請求項1記載の誘電体磁器組成物。

【請求項3】 請求項1又は請求項2記載の誘電体磁器組成物からなるセラミック焼結体の表面に電極部が形成されていることを特徴とするセラミック電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は誘電体磁器組成物、及びセラミック電子部品に関し、特に、高誘電率系の誘電体磁器組成物、及び該誘電体磁器組成物を使用して製造された単板コン

デンサ、トリマーコンデンサ、積層セラミックコンデンサ等のセラミック電子部品に関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

従来より、高誘電率系の誘電体磁器組成物としては、 $\text{SrTiO}_3$ （チタン酸ストロンチウム）、 $\text{PbTiO}_3$ （チタン酸鉛）、 $\text{CaTiO}_3$ （チタン酸カルシウム）、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ （酸化ビスマス）、 $\text{TiO}_2$ （二酸化チタン）、及び $\text{SnO}_2$ （酸化スズ）を主成分とした誘電体磁器組成物が提案されている（特許文献1）。

#### 【0003】

##### 【特許文献1】

特開平3-97669号公報

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記特許文献1の誘電体磁器組成物は、 $\text{Pb}$ 成分を組成中に含有しているため、環境負荷物質の低減という観点から問題があった。

#### 【0005】

本発明はこのような事情に鑑みなされたものであって、 $\text{Pb}$ 成分を含有しなくとも、誘電率 $\epsilon$ やQ値を高く維持しつつ、温度特性の直線性に優れ、誘電率 $\epsilon$ の温度変化率を小さく制御することができる誘電体磁器組成物、及び該誘電体磁器組成物を使用して製造されたセラミック電子部品を提供することを目的とする。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意研究したところ、一般式  $a[(\text{Sr}_b\text{Ca}_{1-b})\text{TiO}_3] - (1-a)[\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2]$ （ $a$ 、 $b$ はモル比、 $n$ は $\text{Bi}_2\text{O}_3$ に対する $\text{TiO}_2$ のモル比）で表される主成分に、一般式  $x\text{MgTiO}_3 + y\text{MnO}_m + z\text{Ln}_2\text{O}_3$ （ $x$ 、 $y$ 、 $z$ は前記主成分100重量部に対する重量比、 $m$ は1～2）で表される副成分を含有し、さらに、上記  $a$ 、 $b$ 、 $n$ 、 $x$ 、 $y$  及び  $z$  を所定範囲に規定すると共に、 $\text{Ln}$ として特定のラ

ンタノイド元素、すなわちL a (ランタン)、C e (セリウム)、P r (プラセオジウム)、N d (ネオジウム)、S m (サマリウム)、E u (ユウロピウム)、G d (ガドリニウム)、D y (ジスプロシウム)、H o (ホルミウム)、又はE r (エルビウム)を使用することにより、組成物中にP b成分を含有しなくとも、誘電率 $\epsilon$ が300以上であって、かつQ値が1000以上であり、しかも通常使用する温度範囲(−55℃～85℃)での誘電率の変化率(以下、「温度係数」という)を−2000ppm/℃以内に小さく制御することができるという知見を得た。

#### 【0007】

本発明はこのような知見に基づきなされたものであって、本発明に係る誘電体磁器組成物は、一般式 $a[(S r_b C a_{1-b})T i O_3] - (1-a)[B i_2 O_3 \cdot n T i O_2]$ (a、bはモル比、nは $B i_2 O_3$ に対する $T i O_2$ のモル比を示す)で表される主成分と、一般式 $x M g T i O_3 + y M n O_m + z L n_2 O_3$ (x、y、zは前記主成分100重量部に対する重量比、mは1～2、L nはL a、C e、P r、N d、S m、E u、G d、D y、H o及びE rから選択された1種以上の元素を示す)で表される副成分とを含有し、前記モル比a、b、前記添加量n、及び前記重量比x、y、zが、各々 $0.88 \leq a \leq 0.92$ 、 $0.30 \leq b \leq 0.50$ 、 $1.8 \leq n \leq 3.0$ 、 $1.0 \leq x \leq 3.0$ 、 $0.1 \leq y \leq 2.0$ 、及び、 $1.0 \leq z \leq 3.0$ であることを特徴としている。

#### 【0008】

また、本発明者の更なる研究結果により、焼結助剤として $S i O_2$ (二酸化ケイ素)を添加することにより焼結温度を低下させることが可能であり、上記主成分100重量部に対する重量比で、1以下の $S i O_2$ を含有させることにより、誘電特性を損なうことなく焼結温度を低下させることができることが判明した。

#### 【0009】

したがって、本発明の誘電体磁器組成物は、 $S i O_2$ が前記副成分に含有されると共に、前記 $S i O_2$ の含有量が、前記主成分100重量部に対する重量比wで、 $0 < w \leq 1$ であることを特徴としている。

#### 【0010】



また、本発明に係るセラミック電子部品は、上記誘電体磁器組成物からなるセラミック焼結体の表面に電極部が形成されていることを特徴としている。

#### 【0011】

上記セラミック電子部品によれば、上述した誘電体磁器組成物でセラミック焼結体が形成されているので、セラミック焼結体に Pb 成分を含有していなくとも、誘電率  $\epsilon$  や Q 値が高く、温度特性にも優れた高誘電率系のセラミック電子部品を得ることができる。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施の形態を詳説する。

#### 【0013】

図1は本発明の誘電体磁器組成物を使用して製造されたセラミック電子部品としての単板コンデンサの一実施の形態を示す一部破断正面図である。

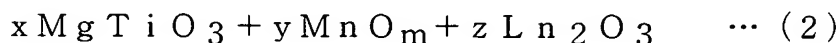
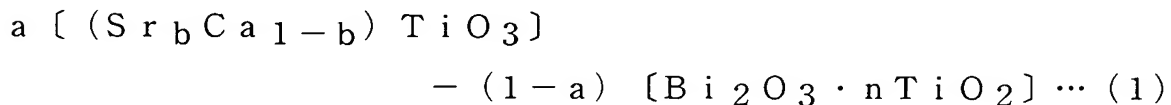
#### 【0014】

該単板コンデンサは、本発明の誘電体磁器組成物からなるセラミック焼結体1と、該セラミック焼結体1の表裏両面に形成された電極部2と、はんだ3を介して前記電極部と電氣的に接続された一対のリード線4a、4bと、セラミック焼結体1を被覆する樹脂製の外装5とから構成されている。

#### 【0015】

そして、本実施の形態では、セラミック焼結体1を形成する誘電体磁器組成物が、下記一般式(1)を主成分とし、下記一般式(2)を副成分として含有している。

#### 【0016】



ここで、a、bはモル比、nは $Bi_2O_3$ に対する $TiO_2$ のモル比、x、y、zは前記主成分100重量部に対する各重量比、mは1~2、 $Ln$ はLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho及びErから選択された1種以

上の元素である。

【0017】

そして、モル比  $a$ 、 $b$ 、 $n$ 、重量比  $x$ 、 $y$ 、 $z$  は、各々下記数式 (3) ~ (8) を充足するように調製されている。

【0018】

$$0.88 \leq a \leq 0.92 \cdots (3)$$

$$0.30 \leq b \leq 0.50 \cdots (4)$$

$$1.8 \leq n \leq 3.0 \cdots (5)$$

$$1.0 \leq x \leq 3.0 \cdots (6)$$

$$0.1 \leq y \leq 2.0 \cdots (7)$$

及び、

$$1.0 \leq z \leq 3.0 \cdots (8)$$

誘電体磁器組成物が、このような成分組成を有することにより、誘電率  $\epsilon$  が 300 以上の高誘電率と  $Q$  値が 1000 以上を確保しながら、 $-55^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$  の温度範囲内での  $20^\circ\text{C}$  の静電容量を基準とした温度係数を  $-2000 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  以内に小さく抑制することができ、直線性に優れた単板コンデンサを得ることができる。

【0019】

以下、これらの限定理由について詳述する。

【0020】

(1) モル比  $a$

$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2$  に対する  $(\text{Sr}_b\text{Ca}_{1-b})\text{TiO}_3$  のモル比  $a$  が 0.88 未満になると  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2$  のモル比  $(1-a)$  が 0.12 を超える。すなわち、この場合、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の含有モル量が多くなりすぎるため、 $Q$  値が 1000 未満となって高  $Q$  値の誘電体磁器組成物を得ることができなくなる。一方、モル比  $a$  が 0.92 を超えると  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2$  のモル量が 0.08 未満となり、温度係数が  $-2000 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  よりも負側に偏位し、温度特性が悪化する。

【0021】

そこで、本実施の形態では、モル比  $a$  が  $0.88 \sim 0.92$  となるように組成調製している。

#### 【0022】

##### (2) モル比 $b$

$Ca$  に対する  $Sr$  のモル比  $b$  が  $0.30$  未満になると、 $CaTiO_3$  の含有モル量が多くなりすぎるため、誘電率  $\epsilon$  が  $300$  未満に低下し、高誘電率の誘電体磁器組成物を得ることができなくなる。一方、モル比  $b$  が  $0.50$  を超えると  $SrTiO_3$  の含有モル量が多くなりすぎるため、 $Q$  値が  $1000$  以下となり、 $Q$  値の高い誘電体磁器組成物を得ることができなくなる。

#### 【0023】

そこで、本実施の形態では、モル比  $b$  が  $0.30 \sim 0.50$  となるように組成調製している。

#### 【0024】

##### (3) モル比 $n$

$TiO_2$  の  $Bi_2O_3$  に対するモル比  $n$  が  $1.8$  未満になると、 $TiO_2$  の添加量が少なくなりすぎるため、誘電率  $\epsilon$  が  $300$  未満となり、高誘電率の誘電体磁器組成物を得ることができなくなる。一方、前記モル比  $n$  が  $3.0$  を超えると、 $TiO_2$  の添加量が多くなりすぎるため、 $Q$  値が  $1000$  未満となり、 $Q$  値の高い誘電体磁器組成物を得ることができない。

#### 【0025】

そこで、本実施の形態では、モル比  $n$  が  $1.8 \sim 3.0$  となるように組成調製している。

#### 【0026】

##### (4) 重量比 $x$

上記主成分（一般式（1）） $100$  重量部に対し、 $MgTiO_3$  の重量比  $x$  が  $1.00$  未満になると、温度係数が  $-2000 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  よりも負側に偏位し、温度特性が悪化する。一方、重量比  $x$  が  $3.0$  を超えると、誘電率  $\epsilon$  が  $300$  未満となって高誘電率の誘電体磁器組成物を得ることができなくなる。

#### 【0027】

そこで、本実施の形態では、重量比  $x$  が 1.0～3.0 となるように組成調製している。

#### 【0028】

##### (5) 重量比 $y$

上記主成分（一般式（1））100重量部に対し、 $MnO_m$ （但し、 $M=1\sim 2$ ）の重量比  $y$  が 0.1未満になると、温度係数が  $-2000\text{ ppm}/^\circ\text{C}$  よりも負側に偏位し、温度特性が悪化する。一方、重量比  $y$  が 2.0を超えると誘電率  $\epsilon$  が 300未満となって高誘電率の誘電体磁器組成物を得ることができなくなる。

#### 【0029】

そこで、本実施の形態では、重量比  $y$  が 0.1～2.0 となるように組成調製している。

#### 【0030】

##### (6) 重量比 $z$

上記主成分（一般式（1））100重量部に対し、 $Ln_2O_3$  の重量比  $z$  が 1.0未満になると、温度係数が  $-2000\text{ ppm}/^\circ\text{C}$  よりも負側に偏位し、温度特性が悪化する。一方、重量比  $z$  が 3.0を超えると、誘電率  $\epsilon$  が 300未満となって高誘電率の誘電体磁器組成物を得ることができなくなる。

#### 【0031】

そこで、本実施の形態では、重量比  $z$  が 1.0～3.0 となるように組成調製している。

#### 【0032】

##### (7) $Ln$

$Ln$  をランタノイド系列中の  $La$ 、 $Ce$ 、 $Pr$ 、 $Nd$ 、 $Sm$ 、 $Eu$ 、 $Gd$ 、 $Dy$ 、 $Ho$ 、 $Er$  の中から選択される特定元素に限定し、これら特定元素を  $Ln_2O_3$  の形態で主成分 100重量部に対する重量比  $z$  で、1.0～3.0 添加することにより、誘電率  $\epsilon$  が 300以上で  $Q$  値が 1000以上、かつ温度係数を  $-2000\text{ ppm}/^\circ\text{C}$  以内に小さく抑制した誘電体特性に優れた誘電体磁器組成物を得ることができる。

## 【0033】

一方、前記特定元素以外の元素、例えば、Yb、Y等の元素を添加した場合は、誘電率 $\epsilon$ 又はQ値の少なくともいずれか一方の特性が低下し、所望の高誘電率及び高品質係数を有する誘電体磁器組成物を得ることができなくなる。

## 【0034】

そこで、本実施の形態では、副成分として、上述した特定のランタノイド元素を誘電体磁器組成物中に含有させている。

## 【0035】

次に、上記単板コンデンサの製造方法について説明する。

## 【0036】

まず、上記誘電体磁器組成物を作製する。

## 【0037】

すなわち、一般式(1)(2)で表される主成分及び副成分が上記数式(3)～(8)を充足するように、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgTiO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、及び $\text{La}_2\text{O}_3$ (但し、LaはLnはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho及びErから選択された1種以上の元素)を秤量し、該秤量物を混合する。次いで、該混合物をジルコニア等の粉碎媒体と共にポットに入れ、所定時間湿式混合し、粉碎する。次いで、粉碎物を蒸発乾燥した後、ジルコニア製の匣(さや)に収容し、 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ で約2時間仮焼し、誘電体磁器組成物を作製する。

## 【0038】

次に、該誘電体磁器組成物をポリビニルアルコール等のバインダと共にポットに投入し、所定時間湿式混合し、その後、該混合物を脱水乾燥し、整粒した後、加圧し、所定の円板状に成形し、セラミック成形体を作製する。そしてこの後、該セラミック成形体を $1180\sim 1280^\circ\text{C}$ で2時間焼成処理を施し、セラミック焼結体1を作製する。

## 【0039】

次いで、該セラミック焼結体1の表裏両面にAg等を主成分とした導電性ペーストを塗布し、焼付処理を施し、電極部2を形成する。

## 【 0 0 4 0 】

そして、はんだ 3 を介して電極部 2 とリード線 4 a、4 b とを接続し、その後樹脂モールドを施して外装 5 を形成し、これにより単板コンデンサが製造される。

## 【 0 0 4 1 】

このように本実施の形態では、誘電体磁器組成物は、一般式 (1) (2) で表される主成分及び副成分が数式 (3) ~ (8) を充足しているので、高誘電率、高品質係数で温度特性に優れた P b フリーの単板コンデンサを容易に得ることができる。

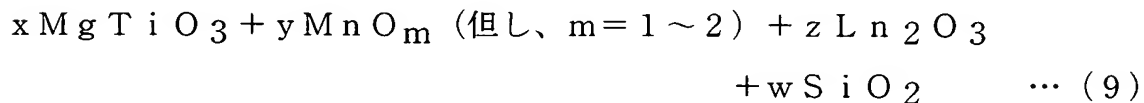
## 【 0 0 4 2 】

尚、本発明は上記実施の形態に限定されるものではない。

## 【 0 0 4 3 】

例えば、焼結温度を低下させるべく焼結助剤として S i O<sub>2</sub> を添加してもよい。すなわち、上記一般式 (2) に代えて、一般式 (9) で表される副成分を主成分と共に誘電体磁器組成物中に含有させるのも好ましい。

## 【 0 0 4 4 】



ここで、w は主成分 1 0 0 重量部に対する S i O<sub>2</sub> の重量比であって、前記重量比 w を 1 以下とすることにより、誘電特性に悪影響を与えることなく、焼結温度を低下させることが可能となる。

## 【 0 0 4 5 】

また、上記実施の形態では、S r C O<sub>3</sub>、C a C O<sub>3</sub> 等の炭酸化物と T i O<sub>2</sub> とを出発原料として誘電体磁器組成物を製造しているが、S r T i O<sub>3</sub> や C a T i O<sub>3</sub> 等のチタン酸化合物を出発原料として誘電体磁器組成物を製造してもよい。

## 【 0 0 4 6 】

さらに、上記実施の形態では、誘電体磁器組成物を使用して製造されたセラミック電子部品として、単板コンデンサを例示したが、トリマーコンデンサや積層

セラミックコンデンサについても同様、高誘電率、高品質係数で温度特性に優れたセラミック電子部品を得ることができるのはいうまでもない。

#### 【0047】

##### 【実施例】

次に、本発明の実施例を具体的に説明する。

#### 【0048】

##### (第1の実施例)

まず、モル比  $a$  が  $0.87 \sim 0.93$ 、モル比  $b$  が  $0.25 \sim 0.55$ 、モル比  $n$  が  $1.5 \sim 3.2$  となるように主成分原料としての  $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、及び  $\text{TiO}_2$  を秤量し、さらに重量比  $x$  が  $0.5 \sim 5.0$ 、重量比  $y$  が  $0.0 \sim 3.1$ 、重量比  $z$  が  $0.5 \sim 4.0$  となるように副成分原料としての  $\text{MgTiO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、及び  $\text{La}_2\text{O}_3$  を秤量し、これら主成分原料及び副成分原料を混合した。次いで、該混合物をジルコニアボール（粉砕媒体）と共にポリエチレンポットに入れ、16時間湿式混合し、粉砕した。さらに該粉砕物を蒸発乾燥した後、ジルコニア製の匣に収容し、温度  $950^\circ\text{C}$  で2時間仮焼し、仮焼物を得た。

#### 【0049】

次いで、該仮焼物にポリビニルアルコール（バインダ）を加えてポリエチレンポットに投入し、該ポリエチレンポットで16時間湿式混合し、混合物を作製した。

#### 【0050】

そして、該混合物を脱水乾燥し、整粒した後、加圧して直径  $12\text{mm}$ 、厚さ  $1.2\text{mm}$  の円板に成形し、セラミック成形体を作製した。そして、該セラミック成形体を温度  $1230 \sim 1260^\circ\text{C}$  で2時間焼成してセラミック焼結体を作製した。次いで、該セラミック焼結体の表裏両面に  $\text{Ag}$  ペーストを塗布し、 $800^\circ\text{C}$  で焼き付け処理を行なって電極部を形成し、本発明範囲内の実施例1～11及び本発明範囲外の比較例1～15の試料を作製した。

#### 【0051】

表1は各実施例及び比較例の成分組成を示している。

【0052】

【表1】

		$a(\text{Sr}_b\text{Ca}_{1-b})\text{TiO}_3-(1-a)\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2$			$x\text{MgTiO}_3+y\text{MnO}_m+z\text{La}_2\text{O}_3$		
		a	b	n	x	y	z
実施例	1	0.90	0.45	2.0	2.0	0.2	2.0
	2	0.88	0.35	2.0	2.0	1.5	3.0
	3	0.92	0.50	2.0	2.5	0.5	1.5
	4	0.89	0.40	3.0	1.0	0.2	2.0
	5	0.92	0.30	1.8	1.5	0.3	2.0
	6	0.88	0.50	2.0	2.5	1.8	2.0
	7	0.90	0.40	2.5	1.0	2.0	3.0
	8	0.91	0.45	3.0	2.0	0.3	1.0
	9	0.90	0.35	2.0	2.0	0.2	2.0
	10	0.91	0.50	3.0	2.5	0.2	1.5
	11	0.92	0.45	2.0	2.0	0.8	2.0
比較例	1	0.87*	0.45	2.0	1.0	0.2	1.5
	2	0.93*	0.45	2.0	2.0	1.0	3.0
	3	0.91	0.25*	2.0	1.5	0.8	1.0
	4	0.90	0.55*	2.0	1.0	0.8	2.5
	5	0.92	0.45	1.5*	2.0	1.2	1.0
	6	0.92	0.40	3.2*	2.0	0.5	2.5
	7	0.92	0.40	2.25	0.5*	1.0	1.5
	8	0.89	0.45	2.0	4.0*	0.5	1.0
	9	0.92	0.40	2.0	5.0*	0.3	1.0
	10	0.92	0.35	3.0	1.5	0.0*	2.0
	11	0.90	0.45	2.0	1.0	2.1*	3.0
	12	0.92	0.35	2.0	1.5	3.0*	1.0
	13	0.91	0.30	2.0	2.0	0.3	0.5*
	14	0.92	0.40	3.0	2.5	1.5	3.5*
	15	0.89	0.45	2.0	2.0	0.2	4.0*

\* は本発明範囲外を示す

次に、本発明者は、各実施例及び比較例について、温度20℃、周波数1MHz、電圧1Vの測定条件で誘電率 $\epsilon$ 及びQ値を測定し、さらに-55℃～+85℃での+20℃の静電容量を基準にした誘電率の変化率を測定し、その最大変化率を温度係数として算出した。



【0053】

表2はその結果を示している。

【0054】

【表2】

		誘電率 $\epsilon$ (-)	Q値 (-)	温度係数 (ppm/°C)	焼成温度 (°C)
実施例	1	360	1050	-1400	1240
	2	350	1500	-1200	1230
	3	330	1200	-1850	1250
	4	360	1300	-1400	1230
	5	310	3000	-1850	1250
	6	380	1050	-1200	1230
	7	360	1800	-1500	1240
	8	350	1800	-1700	1240
	9	320	2500	-1400	1240
	10	330	1200	-1900	1250
	11	340	1300	-1500	1240
比較例	1	380	500	-1100	1230
	2	330	2320	-2400	1250
	3	280	3500	-1350	1240
	4	380	850	-1800	1240
	5	260	1500	-1900	1260
	6	320	900	-1800	1250
	7	310	1500	-2200	1260
	8	290	1500	-1350	1240
	9	250	1200	-1600	1250
	10	310	3500	-2100	1240
	11	290	1100	-1800	1240
	12	230	4000	-1200	1250
	13	310	3500	-2200	1240
	14	290	1500	-1400	1240
	15	285	1100	-1200	1230

この表1及び表2から明らかなように、比較例1はモル比aが0.87と小さ

すぎるため、Q値が500と小さくなり、また、比較例2はモル比aが0.93と大きすぎるため、温度係数が $-2400\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ となって負側への偏位が大きく、温度特性が悪化することが分かった。

#### 【0055】

比較例3はモル比bが0.25と小さすぎるため、誘電率 $\epsilon$ が280と小さくなり、また、比較例4はモル比bが0.55と大きすぎるため、Q値が850と小さくなることが分かった。

#### 【0056】

比較例5はモル比nが1.5と少なすぎるため、誘電率 $\epsilon$ が290と小さくなり、また、比較例6はモル比nが3.2と多すぎるため、Q値が900と小さくなることが分かった。

#### 【0057】

比較例7は重量比xが0.5と少なすぎるため、温度係数が $-2200\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ と負側への偏位が大きく、温度特性が悪化し、また、比較例8及び9は重量比xが4.0、5.0と多すぎるため、誘電率 $\epsilon$ がそれぞれ290、250と低下することが分かった。

#### 【0058】

比較例10は副成分として $\text{MnO}_m$ が含有されていないため、温度係数が $-2100\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ と負側への偏位が大きく、温度特性が悪化し、また、比較例11及び12は重量比yが2.1、3.0と多すぎるため、誘電率 $\epsilon$ がそれぞれ290、230と低下することが分った。

#### 【0059】

比較例13は重量比zが0.5と少なすぎるため、温度係数が $-2200\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ と負側への偏位が大きく、温度特性が悪化し、また、比較例14及び15は重量比zが3.5、4.0と多すぎるため、誘電率 $\epsilon$ がそれぞれ290、285と低下することが分かった。

#### 【0060】

これに対して実施例1～11はモル比a、b、添加量n、重量比x、y、zのいずれもが本発明範囲内となるように調製されているので、誘電率 $\epsilon$ が300以

上かつQ値が1000以上で、しかも温度係数が $-2000 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以内と小さく、直線性に優れた温度特性を有することが確認された。

#### 【0061】

(第2の実施例)

本発明者らは、一般式(2)における $z\text{Ln}_2\text{O}_3$ の添加成分及びその添加量が異なる種々の試料を作製し、誘電特性を測定した。

#### 【0062】

まず、モル比aが0.92、モル比bが0.50、モル比nが2.0となるように主成分原料としての $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、及び $\text{TiO}_2$ を秤量し、さらに重量比xが2.0、重量比yが0.2、重量比zが2.0となるように副成分原料としての $\text{MgTiO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、及び $\text{Ln}_2\text{O}_3$ （但し、LnはCe、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、又はEr）を秤量し、第1の実施例と略同様の方法・手順で実施例21～29の試験片を作製した。尚、実施例21～29では焼結温度を $1250^{\circ}\text{C}$ としてセラミック成形体に焼成処理を施した。

#### 【0063】

また、LnとしてYb（イッテルビウム）を使用した以外は実施例21～29と同様の方法・手順で比較例21の試験片を作製し、さらにLnをY（イットリウム）を使用した以外は実施例21～29と同様の方法・手順で比較例22の試料を作製した。

#### 【0064】

さらに、本発明者は、Lnについて本発明範囲のランタノイド元素を使用すると共に、重量比zを0.5又は4.0とし、その他は実施例21～29と同様の方法・手順で比較例23～31の試料を作製した。

#### 【0065】

表3は各実施例及び比較例の成分組成を示している。

#### 【0066】

【表 3】

		$a(\text{Sr}_b\text{Ca}_{1-b})\text{TiO}_3-(1-a)\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2$			$x\text{MgTiO}_3+y\text{MnO}_m+z\text{Ln}_2\text{O}_3$			
		a	b	n	x	y	z	Ln
実施例	21	0.92	0.50	2.0	2.0	0.2	2.0	Ce
	22	0.92	0.50	2.0	2.0	0.2	2.0	Pr
	23	0.92	0.50	2.0	2.0	0.2	2.0	Nd
	24	0.92	0.50	2.0	2.0	0.2	2.0	Sm
	25	0.92	0.50	2.0	2.0	0.2	2.0	Eu
	26	0.92	0.50	2.0	2.0	0.2	2.0	Gd
	27	0.92	0.50	2.0	2.0	0.2	2.0	Dy
	28	0.92	0.50	2.0	2.0	0.2	2.0	Ho
	29	0.92	0.50	2.0	2.0	0.2	2.0	Er
比較例	21	0.92	0.50	2.0	2.0	0.2	2.0	Yb*
	22	0.92	0.50	2.0	2.0	0.2	2.0	Y*
	23	0.92	0.50	2.0	2.0	0.2	0.5*	Ce
	24	0.92	0.50	2.0	2.0	0.2	0.5*	Pr
	25	0.92	0.50	2.0	2.0	0.2	4.0*	Nd
	26	0.92	0.50	2.0	2.0	0.2	4.0*	Sm
	27	0.92	0.50	2.0	2.0	0.2	0.5*	Eu
	28	0.92	0.50	2.0	2.0	0.2	4.0*	Gd
	29	0.92	0.50	2.0	2.0	0.2	0.5*	Dy
	30	0.92	0.50	2.0	2.0	0.2	4.0*	Ho
	31	0.92	0.50	2.0	2.0	0.2	4.0*	Er

次に、本発明者は、第 1 の実施例と同様の方法で誘電率  $\epsilon$ 、Q 値、及び温度係数を算出した。

【0067】

表 4 はその測定結果を示している。

【0068】

【表 4】

		誘電率 $\epsilon$ (-)	Q値 (-)	温度係数 (%/°C)	焼成温度 (°C)
実施例	21	350	1360	-1600	1250
	22	350	1100	-1650	1250
	23	350	1100	-1600	1250
	24	350	1250	-1700	1250
	25	350	1250	-1650	1250
	26	350	1250	-1600	1250
	27	330	1270	-1600	1250
	28	340	1200	-1650	1250
	29	340	1130	-1700	1250
比較例	21	360	900	-1800	1250
	22	290	1370	-1600	1250
	23	360	900	-2100	1250
	24	360	800	-2200	1250
	25	290	2000	-1300	1250
	26	280	2100	-1350	1250
	27	360	1000	-2200	1250
	28	280	2200	-1400	1250
	29	350	1100	-2200	1250
	30	280	2300	-1450	1250
	31	270	2000	-1500	1250

この表 3 及び表 4 から明らかなように、比較例 21 は  $L_n$  として本発明範囲外の Yb が添加されているため、Q 値が 900 と小さく、また、比較例 22 は  $L_n$  として本発明範囲外の Y が添加されているため、誘電率  $\epsilon$  が 290 と低くなり、高誘電率のセラミック電子部品を得ることができないことが分かった。

## 【0069】

また、比較例 23～31 は本発明範囲のランタノイド元素を添加しているが、比較例 23、24、27、及び 29 では、 $L_n_2O_3$  の含有量が、主成分 100 重量部に対する重量比  $z$  で 0.50 と少ないため、温度係数が -2100～-2

200 ppm/°Cと負側への偏位が大きくなり、温度特性の悪化を招いていることが分かった。

#### 【0070】

また、比較例25、26、28、30及び31では、 $\text{Ln}_2\text{O}_3$ の含有量が、主成分100重量部に対する重量比 $z$ で4.0と多いため、誘電率 $\epsilon$ が270～290と低くなり、高誘電率のセラミック電子部品を得ることができないことが分かった。

#### 【0071】

これに対して実施例21～29は、 $\text{Ln}$ としてCe、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、又はErを使用し、また、重量比 $z$ が2.0となるように調製しているので、誘電率 $\epsilon$ が300以上かつQ値が1000以上で、しかも温度係数が-2000 ppm/°C以内に制御できることが確認された。

#### 【0072】

(第3の実施例)

本発明者は、副成分に焼結助剤としての $\text{SiO}_2$ を更に添加し、 $\text{SiO}_2$ の作用効果を確認した。

#### 【0073】

すなわち、まず、実施例1の成分組成に加え、主成分100重量部に対する重量比 $w$ で、0.5の $\text{SiO}_2$ を添加し、第1の実施例と同様の方法・手順で実施例41の試料を作製した。

#### 【0074】

また、実施例2の成分組成に加え、主成分100重量部に対する重量比 $w$ で、1の $\text{SiO}_2$ を添加し、第1の実施例と同様の方法・手順で実施例42の試料を作製した。

#### 【0075】

表5は各格実施例及び比較例の成分組成を示している。

#### 【0076】

【表 5】

		$a[(\text{Sr}_b\text{Ca}_{1-b})\text{TiO}_3] - (1-a)[\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2]$			$x\text{MgTiO}_3 + y\text{MnO}_m + z\text{La}_2\text{O}_3 + w\text{SiO}_2$			
		a	b	n	x	y	z	w
実施例	41	0.90	0.45	2.0	2.0	0.2	2.0	0.5
	42	0.88	0.35	2.0	2.0	1.5	3.0	1

次に、本発明者は、第 1 の実施例と同様の方法で誘電率  $\epsilon$ 、Q 値、及び温度係数を求めた。

【0077】

表 6 はその測定結果を示している。

【0078】

【表 6】

		誘電率 $\epsilon$ (—)	品質係数 $Q_e$ (—)	温度係数 (ppm/°C)	焼成温度 (°C)
実施例	41	355	1200	-1500	1230
	42	330	1800	-1350	1210

この表 5 及び表 6 から明らかなように、実施例 41 は焼結温度が 1230°C であり、 $\text{SiO}_2$  を添加しなかった場合に比べ（実施例 1：焼結温度 1240°C）、焼結温度を低下させることが可能であることが分かった。

【0079】

また、実施例 42 についても、焼結温度が 1210°C であり、 $\text{SiO}_2$  を添加しなかった場合に比べ（実施例 2：焼結温度 1230°C）、焼結温度を低下させることが可能であることが確認された。

【0080】

## 【発明の効果】

以上詳述したように本発明に係る誘電体磁器組成物は、一般式  $a[(\text{Sr}_b\text{Ca}_{1-b})\text{TiO}_3] - (1-a)[\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2]$  ( $a$ 、 $b$  はモル

比、 $n$ は $\text{Bi}_2\text{O}_3$ に対する $\text{TiO}_2$ のモル比を示す)で表される主成分と、一般式 $x\text{MgTiO}_3 + y\text{MnO}_m + z\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $x$ 、 $y$ 、 $z$ は前記主成分100重量部に対する重量比、 $m$ は1~2、 $\text{Ln}$ は $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 及び $\text{Er}$ から選択された1種以上の元素を示す)で表される副成分とを含有し、前記モル比 $a$ 、 $b$ 、前記モル比 $n$ 、及び前記重量比 $x$ 、 $y$ 、 $z$ が、各々 $0.88 \leq a \leq 0.92$ 、 $0.30 \leq b \leq 0.50$ 、 $1.8 \leq n \leq 3.0$ 、 $1.0 \leq x \leq 3.0$ 、 $0.1 \leq y \leq 2.0$ 、及び、 $1.0 \leq z \leq 3.0$ であるので、 $\text{Pb}$ 成分を含まない高誘電率系の誘電体磁器組成物を容易に得ることができる。

#### 【0081】

また、 $\text{SiO}_2$ が前記副成分に含有されると共に、前記 $\text{SiO}_2$ の含有量が、前記主成分100重量部に対する重量比 $w$ で、 $0 < w \leq 1$ とすることにより、焼結温度を低下させることが可能となる。

#### 【0082】

また、本発明に係るセラミック電子部品は、上記誘電体磁器組成物の表面に電極部が形成されているので、誘電率 $\epsilon$ が300以上で $Q$ 値が1000以上であり、しかも温度係数を $-2000 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以内に小さく制御することができ、高品質・高誘電率で温度特性に優れた各種セラミックコンデンサ等のセラミック電子部品を容易に得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明の誘電体磁器組成物を使用して製造されたセラミック電子部品としての単板コンデンサの一実施の形態を示す一部破断正面図である。

#### 【符号の説明】

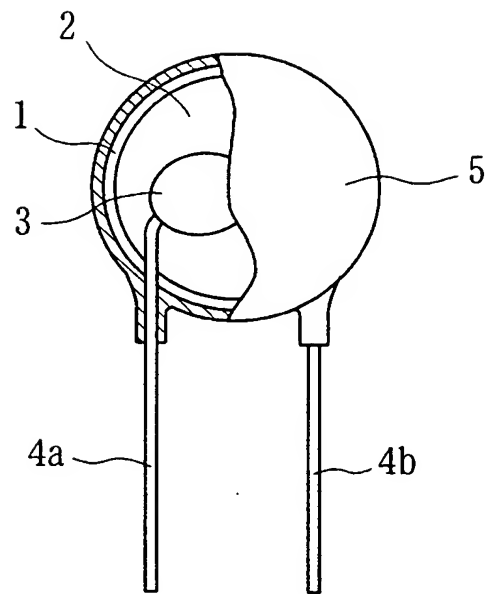
- 1 セラミック焼結体
- 2 電極部



【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Pb成分を含有しなくとも、誘電率 $\epsilon$ やQ値を高く維持しつつ、温度特性の直線性に優れ、誘電率 $\epsilon$ の温度変化率を小さく制御することができるようにする。

【解決手段】 一般式  $a[(Sr_bCa_{1-b})TiO_3] - (1-a)[Bi_2O_3 \cdot nTiO_2]$  ( $a$ 、 $b$ はモル比、 $n$ は $Bi_2O_3$ に対する $TiO_2$ のモル比)で表される主成分と、一般式  $xMgTiO_3 + yMnO_m + zLn_2O_3$  ( $x$ 、 $y$ 、 $z$ は前記主成分100重量部に対する各重量比、 $m$ は1~2、 $L$ はLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、又はEr)で表される副成分とを含有し、 $0.88 \leq a \leq 0.92$ 、 $0.30 \leq b \leq 0.50$ 、 $1.8 \leq n \leq 3.0$ 、 $1.0 \leq x \leq 3.0$ 、 $0.1 \leq y \leq 2.0$ 、及び、 $1.0 \leq z \leq 3.0$ となるように成分組成を調製する。

【選択図】 選択図なし

特願 2 0 0 2 - 3 5 1 7 2 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 2 3 1 ]

1 . 変 更 年 月 日

1 9 9 0 年    8 月 2 8 日

[ 変 更 理 由 ]

新 規 登 録

住    所

京 都 府 長 岡 京 市 天 神 二 丁 目 2 6 番 1 0 号

氏    名

株 式 会 社 村 田 製 作 所